

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

10.11.03

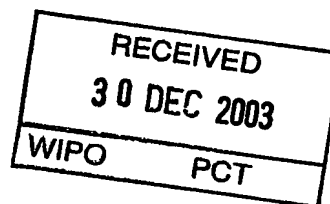
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年 1 1 月 2 7 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 3 4 4 5 9 7  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 2 - 3 4 4 5 9 7 ]

出 願 人            紀和化学工業株式会社  
Applicant(s):

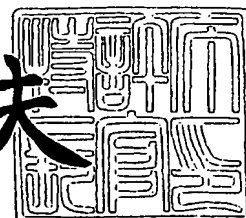


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 2 月 1 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 R7520

【提出日】 平成14年11月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G09F 13/16  
G09F 3/02

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市小倉 6 2 0 - 5

    【氏名】 湯川 重男

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市福島 8 7 4 - 2

    【氏名】 岩本 康良

【特許出願人】

    【識別番号】 000158817

    【氏名又は名称】 紀和化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 110000040

    【氏名又は名称】 特許業務法人 池内・佐藤アンドパートナーズ

    【代表者】 池内 寛幸

    【電話番号】 06-6135-6051

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 139757

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 0202959

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 再帰性反射シート

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下半球に反射鏡が設けられた複数の透明球と、  
前記複数の透明球を保持する支持樹脂シートと、  
前記支持樹脂シートの表面側に配置されることにより前記複数の透明球を覆う透明のカバーフィルムを備え、  
前記支持樹脂シートとカバーフィルムは、前記支持樹脂シートの裏面側からのエンボス加熱加圧成形により接合されて再帰性反射シートが形成され、  
前記再帰性反射シートの裏面側には粘着剤層と、前記粘着剤層を覆う合成樹脂フィルム離型シートとを含む再帰性反射シートであって、  
前記エンボス加熱加圧成形により溝が形成され、前記溝は前記粘着剤によって埋設されており、  
前記粘着剤の応力緩和性を示す残留率と凝集力を示す落下時間が下記の範囲であることを特徴とする再帰性反射シート。

A. 応力緩和性

山本式凝集力測定装置を使用して、5 mm幅の J I S G 4305 に規定する SUS 304 鋼板で鏡面仕上げの平板に、テープ幅：10 mm の再帰性反射シートを J I S Z 0237 に規定される圧着装置を用いて貼り付け（接着面積 10 mm×5 mm）、圧着直後に試験片の両端に 17 g の荷重をかけ、その後、測定用の荷重 200 g の荷重をかけて、5 分後のズレ（初期変位）と、そこから荷重を除去した 10 分後の残留しているずれ（残留変位）を記録し、（残留変位÷初期変位）×100＝残留率（％）とした時、前記残留率が 10％以上 50％以下の範囲。

B. 凝集力

J I S Z 0237 の保持力試験に準じて、40℃における保持力試験において、1 kg 荷重の落下時間が 10 時間以上 150 時間以下の範囲。

【請求項 2】 前記応力緩和性を示す残留率が 15％以上 45％以下の範囲、前記凝集力を示す落下時間が 15 時間以上 140 時間以下の範囲である請求項 1

に記載の再帰性反射シート。

【請求項 3】 支持樹脂シートの溝が形成されていない部分の粘着剤膜厚が  $20\mu\text{m}$  以上  $110\mu\text{m}$  以下の範囲である請求項 1 に記載の再帰性反射シート。

【請求項 4】 前記粘着剤層を覆う合成樹脂フィルム離型シートが、ヤング率  $50\text{MPa}$  以上  $2000\text{MPa}$  以下の範囲の可とう性合成樹脂フィルム離型シートである請求項 1 に記載の再帰性反射シート。

【請求項 5】 前記粘着剤層を覆う可とう性合成樹脂フィルム離型シートが、厚さ  $20\sim150\mu\text{m}$  の未延伸ポリプロピレンフィルム、又は厚さ  $20\sim200\mu\text{m}$  の低密度ポリエチレンフィルムである請求項 1 に記載の再帰性反射シート。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれかに記載の再帰性反射シートの製造方法であって、

支持樹脂シートとカバーフィルムを前記支持樹脂シートの裏面側からエンボス加熱加圧成形により接合して再帰性反射シートを形成した後、

硬質剥離シート上に請求項 1～3 のいずれかに記載の応力緩和性を示す残留率と凝集力を示す落下時間となる粘着剤層を形成する工程と、

再帰性反射シートの裏面側に前記粘着剤層を前記硬質剥離シートとともに貼り合せ、前記硬質剥離シート側のロール温度を  $50^{\circ}\text{C}$  以上  $90^{\circ}\text{C}$  以下の範囲、かつロール間の線圧力を  $100\text{N/cm}$  以上  $800\text{N/cm}$  以下の範囲に保持して、前記エンボス成形により形成された溝内に前記粘着剤を埋設するとともに粘着剤層を形成する工程と、

前記硬質剥離シートを剥離し、合成樹脂フィルム離型シートに貼りかえる工程を含むことを特徴とする再帰性反射シートの製造方法。

【請求項 7】 前記硬質剥離シートが、厚さ  $20\sim200\mu\text{m}$  の紙、厚さ  $30\sim220\mu\text{m}$  の合成樹脂ラミネート紙、厚さ  $15\sim250\mu\text{m}$  のポリプロピレンフィルム又はポリエステルフィルムである請求項 6 に記載の再帰性反射シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、道路標識、案内標識、安全誘導標識表示板、又はその他安全表示等に用いられる再帰性反射シート（以下「再帰性高輝度反射シート」ともいう。）に関し、貼り付け後に発生するシワ、フクレを防止する再帰性反射シートに関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

再帰性高輝度反射シートは交通標識、案内標識、警戒標識、規制標識等、として交通安全用途に幅広く使用されている。この再帰性高輝度反射シートは下半球に反射鏡が設けられた複数の透明球と、前記複数の透明球を保持する支持樹脂シートと、前記支持樹脂シート表面に配置されることにより前記複数の透明球を覆う透明のカバーフィルムからなり、かつ前記支持樹脂シートには前記カバーフィルムを保持する接合部を備えた再帰性高輝度反射シート原反と前記再帰性反射シート原反の裏面に構成される粘着剤層とこれを覆う離型材の順に積層している。剥離材は、ポリエステルフィルムやポリラミ紙、ポリプロピレン、ポリエチレン等の剥離原材にシリコン化合物やフッ素化合物等の剥離剤を塗布したものが使用されている。又、粘着剤には、溶剤型粘着剤、エマルジョン型粘着剤、電子線や紫外線によって硬化させる粘着剤等がある。このような再帰性高輝度反射シートは、一般的にはアルミニウム、鉄板、塗装鉄板、ステンレス板等の金属基板や、繊維強化プラスチック（FRP）、硬質塩ビ等のプラスチック基板、ポリエチレン等を挟み込んだアルミニウム板等の複合基板などに、スキージやハンドロール、マングルロール等の貼り付け器具もしくは貼り付け機械によって貼り付けられ、標識、看板等に利用されている（下記特許文献1～2）。

#### 【0003】

しかし、前記した基板に貼り付ける時、基板と再帰性高輝度反射シートの間にトラップされた空気を押し出して貼り付けていく為には、ある程度の圧力が必要である。圧力不足になると、貼り付け基板と再帰性高輝度反射シートの間にトラップされた空気が外に排出されずに封入された状態となり、屋外設置後の太陽光線等によって、前記基板温度が上昇した時、封入されている空気が膨張して、フクレ、バブル、シワ、剥がれ等が発生するトラブルが続出する。又、再帰性反射

シートを基板に貼り付ける時、シートが歪んだ状態で貼り付けられた場合、シート内部に残留した応力によって経時的に基板に貼り付けられた前記再帰性反射シートにシワやフクレ、バブル、剥がれ等が発生するという問題があった。

【0004】

【特許文献1】

特許第3278299号明細書

【0005】

【特許文献2】

特開平2000-329918号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、従来はこの問題に対して効果のある対処がなされていないのが現状である。例えば前記特許文献1によれば、反射シートのフクレ防止対策として、重量平均分子量50万以上の樹脂を架橋反応により架橋させた樹脂であって100℃における保持力が10mm/1000mm以下で、且つ、ポリカーボネート樹脂板に対するヌレが貼り付け30分後に50%以上であるガス発生被着体用再帰反射シートが提案されている。しかし、実際にはこの条件を満たす粘着剤を前記再帰性高輝度反射シートのフクレ等の防止対策として使用しても前記した問題を解決するには至らなかった。又、前記特許文献2のように加熱成型時に発生した溝を空気の排出路として利用するなどの提案がある。しかし、この場合には貼り付け時に溝の空気を押し出して、そこに粘着剤を埋め込むことが必要となり、そのためには粘着剤の凝集力を下げて前記粘着剤が溝に流れ込み易くすることが必要となる。しかし、一方で貼り付け時に歪みが入った場合、シートに残留した応力によってシートには経時的にフクレ、バブル、シワ等が発生しようとする応力が働くが、粘着剤の凝集力を下げたために、この応力に耐え切れずに粘着剤の凝集破壊を起こし、前記シートの動きを止めることが出来ずに外観異常の問題が起こる。このような実情から、市場では再帰性高輝度反射シートに関して、基板へ貼り付けた後のシワ、フクレ、バブル、剥がれ等を発生させない新規な再帰性高輝度反射シートの開発が強く望まれていた。

## 【0007】

本発明は、前記従来の問題を解決するため、基材貼り付け後に経時的に発生するシートの外観異常を防止することが可能な再帰性反射シートを提供することを目的とする。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するため、本発明の再帰性反射シートは、下半球に反射鏡が設けられた複数の透明球と、前記複数の透明球を保持する支持樹脂シートと、

前記支持樹脂シートの表面側に配置されることにより前記複数の透明球を覆う透明のカバーフィルムを備え、前記支持樹脂シートとカバーフィルムは、前記支持樹脂シートの裏面側からのエンボス加熱加圧成形により接合されて再帰性反射シートが形成され、前記再帰性反射シートの裏面側には粘着剤層と、前記粘着剤層を覆う可とう性合成樹脂フィルム離型シートとを含む再帰性反射シートであって、

前記エンボス加熱加圧成形により溝が形成され、前記溝は前記粘着剤によって埋設されており、前記粘着剤の応力緩和性を示す残留率と凝集力を示す落下時間が下記の範囲であることを特徴とする。

## A. 応力緩和性

山本式凝集力測定装置を使用して、5mm幅のJIS G 4305に規定するSUS304鋼板で鏡面仕上げの平板に、テープ幅: 10mmの再帰性反射シートをJIS Z 0237に規定される圧着装置を用いて貼り付け（接着面積10mm×5mm）、圧着直後に試験片の両端に17gの荷重をかけ、その後、測定用の荷重200gの荷重をかけて、5分後のズレ（初期変位）と、そこから荷重を除去した10分後の残留しているズレ（残留変位）を記録し、（残留変位÷初期変位）×100＝残留率（％）とした時、前記残留率が10％以上50％以下の範囲。

## B. 凝集力

JIS Z 0237の保持力試験に準じて、40℃における保持力試験において、1kg荷重の落下時間が10時間以上150時間以下の範囲。

## 【0009】

次に本発明の再帰性反射シートの製造方法は、支持樹脂シートとカバーフィルムを前記支持樹脂シートの裏面側からエンボス加熱加圧成形により接合して再帰性反射シートを形成した後、硬質剥離シート上に請求項1～3のいずれかに記載の応力緩和性を示す残留率と凝集力を示す落下時間となる粘着剤層を形成する工程と、再帰性反射シートの裏面側に前記粘着剤層を前記硬質剥離シートとともに貼り合せ、前記硬質剥離シート側のロール温度を50℃以上90℃以下の範囲、かつロール間の線圧力を100N/cm以上800N/cm以下の範囲に保持して、前記エンボス成形により形成された溝内に前記粘着剤を埋設するとともに粘着剤層を形成する工程と、前記硬質剥離シートを剥離し、合成樹脂フィルム離型シートに貼りかえる工程を含むことを特徴とする。

## 【0010】

## 【発明の実施の形態】

本発明者らは前記従来の問題を鋭意研究した結果、前記した諸問題は再帰性反射シートを基材に貼り付ける時に前記再帰性反射シートと基材の間に空気が残存し、この空気温度が貼り付け加工を実施した環境温度よりも屋外使用等によって高くなった時、前記空気が膨張し、シートにシワ、フクレ、バブル、剥がれ等を引き起こす事、又再帰性反射シートを基材に貼り付ける時、前記再帰性反射シートに歪みを入れながら不適正な貼り付け方をした時、シート内部に歪み応力が残留し、この内部応力が経時的にシートにシワ、バブル、剥がれ等を引き起こすことを解明した。

## 【0011】

本発明は貼り付け時の残存する空気を少なくし、又たとえ貼り付け時に歪みが入る不適正な貼り加工が実施されても、前記シートに残留した歪みをシート下部に積層された粘着剤層にて緩和することにより、基材貼り付け後に経時的に発生するシートの外観異常を防止することが可能であることを見出した。

## 【0012】

すなわち、(1)加熱成型時に形成された溝を粘着剤によって埋め込むこと、(2)山本式凝集力測定装置を使用して、残留変位と初期変位より求められる残留率を



特定範囲に規定すること、すなわち応力緩和値を適正な範囲に限定すること、(3)前記粘着剤の凝集力を特定範囲に規定することによって本発明の目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0013】

以下、本発明の再帰性高輝度反射シートについてさらに詳細に説明する。

#### 【0014】

本発明における再帰性高輝度反射シートを構成する粘着剤は、加熱加圧により形成された溝を前記粘着剤によって埋設されており、支持樹脂シートの溝が形成されていない裏面からの粘着剤膜厚が好ましくは $20 \sim 110 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $30 \sim 100 \mu\text{m}$ 、とくに好ましくは $40 \sim 90 \mu\text{m}$ の範囲である。 $20 \mu\text{m}$ 未満では支持樹脂シートの溝を埋め、全体を均一にするのに十分な膜厚ではなく、又十分な接着力も得られず、 $110 \mu\text{m}$ を超えると粘着剤のはみ出しや、シートを定尺にスリッターする時に同じくエッジからの粘着剤のはみ出しや、スリッター歯へ粘着剤の付着等の問題が発生し、さらには粘着剤の凝集破壊が発生する傾向となる。又、ここで言う埋設とは、加熱成形によって作製された接合部の溝部を埋設し、支持樹脂シートの裏面と同等以上の高さに粘着剤層が構成されている状態を言う。さらに、埋設率とは再帰性高輝度反射シート原反の裏面より視認観察した時に、前記反射シート裏面の単位面積あたりに占める溝の面積Aに対して、前記溝と粘着剤間に空気が封入されている面積をBとした時、 $[(A - B) \div A] \times 100 = \text{埋設率}(\%)$ とした。前記埋設率は50%以上に、好ましくは60%以上に、さらに好ましくは70%以上に設定されるのが好適である。50%未満では前記反射シートを基材に貼り付ける時、再帰性反射シートと基材間の空気が十分に抜けずに残存してしまい、屋外使用時等に太陽光線等によって基材の温度が上昇した時、残存した空気が膨張して、前記再帰性反射シートにシワ、フクレ、バブル、剥がれ等が発生させて好ましくない。従って粘着剤膜厚が前記の範囲で形成され、かつ支持樹脂シートの溝が50%以上埋められていることにより、再帰性反射シートを基板に貼り付けた時に、空気がシートと基板間に残存するのを防止できる。又再帰性反射シートを基材に貼り付ける時、前記反射シートを歪ませながら貼り付けると、シートに残留した内部応力によって、経時

的に前記シートにシワ、フクレ、バブル、剥がれ等の外観異常が発生する。

#### 【0015】

山本式凝集力測定装置を使用して測定した初期変位と荷重を除去した10分後の残留しているズレ（残留変位）とから求められる残留率が10～50%、好ましくは15～45%、さらに好ましくは20～40%の範囲に設定すれば、貼り付け時にシートに残留した内部応力が前記粘着剤層で緩和され、経時的に発生するシワ、フクレ、バブル、剥がれ等の外観異常を防止でき好適である。残留率が50%を超えるとシートに残留した応力を十分に緩和できず、経時的なシートの外観異常が発生して好ましくない。

#### 【0016】

又、40℃における保持力試験で、1kg荷重の落下時間が10～150時間、好ましくは15～140時間、さらに好ましくは20～130時間の範囲にあれば、前記シートを基板に貼り付ける時歪みを入れながら不適正に貼り付けられても、シートに残留した内部応力によって経時的にシワ、フクレ、バブル、剥がれ等が発生するのを防止することが可能となりより好適となる。40℃における保持力試験で、1kg荷重の落下時間が10時間未満であれば、凝集力不足となり、シートを基板に貼り付ける時の張力によってシートが流れ方向に延伸された場合、シートには収縮して元の長さに戻ろうとする収縮応力が働き、その収縮応力により凝集力が負けて、シートは収縮してしまい、本来必要とされるシートの長さが不足してしまう等の欠陥が発生する。又40℃における保持力試験で、1kg荷重の落下時間が150時間を超える場合は粘着剤の凝集力が高くなり過ぎ、シートに残留した内部応力が粘着剤層で緩和しづらくなって、緩和時間が長くなり、基材に貼り付けられた再帰性反射シートが実用に供されるまでに応力緩和が終了せず、実用に供されて後、シート本体にシワ、フクレ、バブル、剥がれ等が発生し、シートの外観が見苦しくなる等の問題が発生して好ましくない。

#### 【0017】

従来の再帰性高輝度反射シートにはアクリル系樹脂や天然ゴム、合成ゴム等のゴム系樹脂が適用されているが、上記のような貼り付け時の残留応力の緩和や空気の残存防止に十分な配慮がなされていないのが現状である。

## 【0018】

本発明の粘着剤層を構成する樹脂としては、アクリル酸エステル共重合体、アクリル系プレポリマーの少なくとも1種を主成分として含有する高分子系のアクリル系樹脂や粘着付与剤及び凝集力を付与するモノマーを添加した天然ゴム、合成ゴム等のゴム系樹脂が使用可能である。

## 【0019】

ゴム系樹脂としては、例えば天然ゴム、イソプレングム、スチレン・ブタジエンブロック共重合体、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体、ブチルゴム、スチレン・エチレン・ブチレン・スチレン共重合体、ポリイソブチレン、ポリビニルイソブチルエーテル、クロロプレングム、ニトリルゴム等が挙げられる。

## 【0020】

これらのゴム系樹脂にはロジン等の天然樹脂、変成ロジン、ロジンおよび変成ロジンの誘導体、テルペンフェノール樹脂、ポリテルペン系樹脂、テルペン変成体、脂肪族系炭化水素樹脂、シクロペンタジエン系樹脂、芳香族系石油樹脂、フェノール系樹脂、アルキルフェノールーアセチレン系樹脂、クマロンーインデン樹脂、ビニルトルエンー $\alpha$ -メチルスチレン共重合体等をはじめとする粘着付与剤や各種可塑剤、老化防止剤、安定剤、オイル等の軟化剤、充填剤、安定剤、顔料、着色剤等を必要に応じて添加できる。これらは、必要に応じて2種類以上を併用して使用することもできる。

## 【0021】

アクリル系樹脂としては、アルキル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アルコキシ基、エチレンオキシド基、アミノ基、アミド基、カルボキシル基、ハロゲン原子、リン酸基、スルホン酸基、シラン基、ウレタン基、フェニル基、ベンジル基、テトラヒドロフルフリル基、等を有するビニルモノマー、その他の共重合可能なモノマー等を含有するものが挙げられる。

## 【0022】

アルキル基を有するビニルモノマーとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ラウリル（

メタ) アクリレート、ステアシル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、イソアミル (メタ) アクリレート、イソオクチル (メタ) アクリレート、n-オクチル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

ヒドロキシル基を有するビニルモノマーとしては、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート等が挙げられる。エポキシ基を有するビニルモノマーとしては、グリシジル (メタ) アクリレート、メチルグリシジル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

#### 【0023】

アルコキシル基を有するビニルモノマーとしては、メトキシエチル (メタ) アクリレート、エトキシエチル (メタ) アクリレート、ブトキシエチル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

#### 【0024】

エチレンオキシド基を有するビニルモノマーとしては、ジエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート等が挙げられる。

#### 【0025】

アミノ基を有するビニルモノマーとしては、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N-tert-ブチルアミノエチル (メタ) アクリレート、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド (メタ) アクリレート等が挙げられる。

#### 【0026】

アミド基を有するビニルモノマーとしては、(メタ) アクリルアミド、N-メ

チロール（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N, N'-メチレンビス（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

#### 【0027】

カルボキシル基を有するビニルモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、2-メタクリロイルオキシコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等が挙げられる。

ハロゲン原子を有するビニルモノマーとしては、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、ペンタデカフルオロオキシエチル（メタ）アクリレート、2-クロロエチル（メタ）アクリレート、2, 3-ジブロモプロピル（メタ）アクリレート、トリブロモフェニル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

#### 【0028】

リン酸基を有するビニルモノマーとしては、2-メタクリロイルオキシエチルジフェニルホスフェート（メタ）アクリレート、トリメタクリロイルオキシエチルホスフェート（メタ）アクリレート、トリアクリロイルオキシエチルホスフェート（メタ）アクリレート等が挙げられる。

#### 【0029】

スルホン酸基を有するビニルモノマーとしては、スルホプロピル（メタ）アクリレートナトリウム、2-スルホエチル（メタ）アクリレートナトリウム、ビニルスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸ナトリウム、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム、3-アリロキシー-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

#### 【0030】

シラン基を有するビニルモノマーとしては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ $\beta$ -メトキシエチル）シラン、ビニルトリアセチルシラン、メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

#### 【0031】

ウレタン基を有するビニルモノマーとしては、ウレタン（メタ）アクリレート等が挙げられる。

#### 【0032】

フェニル基を有するビニルモノマーとしては、フェニル（メタ）アクリレート、p-tert-ブチルフェニル（メタ）アクリレート、o-ビフェニル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

#### 【0033】

ベンジル基を有するビニルモノマーとしては、ベンジル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

#### 【0034】

テトラヒドロフルフリル基を有するビニルモノマーとしては、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

#### 【0035】

その他共重合可能なモノマーとしてはスチレン、クロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、Veoval 0（シェル化学社製、ビニルアルキレート化合物）、アクリロニトリル、ビニルピリジン等が挙げられる。

#### 【0036】

また、塗工適性を低下させない程度で、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート等の多官能ビニルモノマーを共重合できる。

#### 【0037】

更に、アクリル系樹脂に凝集力調整のため、ゴム系樹脂の場合と同様に各種添加剤、例えばロジン等の天然樹脂、変成ロジン、ロジンおよび変成ロジンの誘導

体、ポリテルペン系樹脂、テルペン変成体、テルペンフェノール樹脂、脂肪族系炭化水素樹脂、シクロペンタジエン系樹脂、芳香族系石油樹脂、フェノール系樹脂、アルキルフェノールーアセチレン系樹脂、クマロンーインデン樹脂、ビニルトルエンー $\alpha$ -メチルスチレン共重合体等をはじめとする粘着付与剤や各種可塑剤、老化防止剤、安定剤、オイル等の軟化剤、充填剤、着色剤、顔料等を必要に応じて添加できる。これらは、必要に応じて2種類以上を併用して使用することもできる。

#### 【0038】

上記アクリル系樹脂は、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等任意の方法で重合される。

#### 【0039】

なお、重合時のモノマー濃度は、通常30～70重量%、好ましくは40～60重量%程度が適当である。

#### 【0040】

また、粘着剤用共重合体には増粘剤、濡れ剤、レベリング剤、消泡剤等を適宜添加してもよい。

#### 【0041】

また、架橋型アクリル粘着剤用共重合体には架橋剤を添加する必要がある。また架橋型でない粘着剤用共重合体にも適宜架橋剤を添加してもよい。

#### 【0042】

因みに、架橋剤としては、例えば、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、トリグリシジルートリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ビスフェノール-S-ジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジ

ルエステル、*o*-フタル酸ジグリシジルエーテル、トルイレンジイソシアネート、2, 4-トルイレンジイソシアネートダイマー、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、*o*-トルイレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス-*p*-イソシアネートフェニル) チオホスファイト、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ポリイソシアネートプレポリマー、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ などを含むイオン性架橋剤(例えば酢酸亜鉛、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム等)などが挙げられる。

#### 【0043】

以下、図面を用いて本発明の一実施例を具体的に説明する。図1～図7は本発明の一実施例の工程を示すものである。図1に示す通り、ポリエステルフィルム8上にラミネートされたポリエチレンのガラス球仮固着層7の表面に透明のガラス球2を複数平面状に埋め込む。ポリエチレンラミネートフィルム(ガラス球仮固着層7及びポリエステルフィルム8)を加熱しポリエチレンを軟化させ、上記ガラス球2を埋め込む。このガラス球2は、粒子径約5～300  $\mu m$ であり、約1.8～2.1の屈折率を持つ微粒子である。とりわけガラス球2として好適なものは、約1.9～1.95(特に好適なものは1.92～1.93)の屈折率を持ち、粒子径が約20～90  $\mu m$ (特に好適なものは40～80  $\mu m$ )程度のものである。

#### 【0044】

次に上記ガラス球仮固着層7の表面から露出するガラス球2の半球面に金属反射膜3を蒸着法により形成する。この蒸着は、ガラス球仮固着層7の表面全面に行なわれる。そして後述するガラス球仮固着層7表面のガラス球2以外の部分へ蒸着した金属反射膜3は、そのままガラス球仮固着層7の表面に残り、その他の金属反射膜3はガラス球2と共に支持樹脂シート4(図1-5)へ移される。上記反射膜3としては、アルミニウム反射膜が好適であり、又金、銀、銅、ニッケル、クロム等の他の金属によって形成されるものであっても実施可能である。

#### 【0045】



次のステップとして、下記する 2 種類の構造を有する反射シートの製造方法がある。

(A) プライマー層 5 があるタイプ (図 2)

(B) プライマー層がないタイプ

上記 (A) の場合はプライマー層 5 の裏面に、(B) の場合は支持樹脂シート 4 の裏面に粘着剤が積層される。ガラス球仮固着層のガラスビーズを転写埋設させる支持樹脂フィルムのガラスビーズの転写性能の調整のため、支持樹脂シートに高分子または低分子可塑剤等を使用する場合がある。それら可塑剤等は経時的に粘着剤と支持樹脂シートとの界面または粘着剤層に移行して前記粘着剤の性能を低下させる。すなわち、粘着剤と支持樹脂シートの界面接着力の低下、粘着剤の基板への接着性能の低下等がおこる。この問題点を解消するため、すなわち支持樹脂シートから粘着剤層への可塑剤等の移行を防止するためにプライマー 5 が積層されることがある。

#### 【0046】

前記 (A) のプライマー層 5 があるタイプは、前記した官能基を有する樹脂、又はそれらの樹脂およびそれらの樹脂の官能基と反応する官能基を持った硬化剤の中より、支持樹脂シートと層間接着性に優れる樹脂をプライマー層 5 用の樹脂として選択する。そして別途準備されたポリエステルフィルム 6 上にそれらのプライマー層 5 用として選択された樹脂溶液をコートして、熱風乾燥機を使用して乾燥を行なう。この時のプライマー層 5 の膜厚は  $3\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$  好ましくは  $6\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$  が好適であり、 $3\mu\text{m}$  未満であると、可塑剤等の移行防止の効果が低くなって好ましくなく、 $100\mu\text{m}$  を越えると反射シートの貼り付け等の作業性が低下して好ましくない。

#### 【0047】

次に、上記で作成されたプライマー層 5 の上方に、約  $10 \sim 300\mu\text{m}$ 、好ましくは約  $30 \sim 100\mu\text{m}$  の一定の厚さを有する支持樹脂シート 4 を作製する (図 2)。この支持樹脂シート 4 に使用することができる樹脂は前記した官能基を有する樹脂が好適である。

#### 【0048】

前記(B)のプライマー層5のないタイプは、上記した再帰性反射シートの製造方法において、プライマー層作製の工程を省略して実施することができる。次に図3に示す通り、前記のような支持樹脂シート4をガラス球仮固着層7の表面に沿わす。そして図4に示すように、支持樹脂シート4をガラス球仮固着層7の表面へ押圧する。この押圧は、ガラス球2の金属反射膜3を蒸着した半球面が支持樹脂シート4内に埋設するよう行なう。この時、支持樹脂シート4のガラス球2の固着力を上げる為には、さらに支持樹脂シート4へのカップリング剤等の添加が効果的である。そして、図5に示すように、支持樹脂シート4表面から、ポリエステルフィルム8と共にガラス球仮固着層7を剥がす。このとき図5に示す通りガラス球2は、支持樹脂シート4に残り、支持樹脂シート4によって半球が埋没された状態に保持される。その後、常温で反応が進行する硬化形態(例えばイソシアネート硬化等)をプライマー及び/又は支持樹脂シートに適用した場合には、次工程の加熱成形加工時の結合部の性能のバラツキをなくしたり、その後の自立形態の安定化を計る為に30~40℃の環境でエージング処理を行ない、実質的に反応を終結しておくのが好ましい。又ガラス球と支持樹脂シートの固着性を向上させるために120~150℃での熱処理工程も効果的である。

#### 【0049】

次に、図6に示した状態に形成された支持樹脂シート4表面を透明なカバーフィルム1で覆う。このカバーフィルム1は未延伸アクリルフィルムが好適であるが、キャスト法で製造されたフィルム以外、すなわち押し出し法、カレンダー法などのよく知られた技術で製造されたフィルムは、その製法上必然的に製造時のフィルムの流れ方向には少なくとも10~20%の延伸がなされることは避けられないが、極力未延伸に近付けることが好ましい。具体的には、フィルム1の素材として、上記の他にポリエステル系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリアルキッド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、フッ素系樹脂、アクリルシリコン系樹脂等透明性の良いフィルムが使用可能である。又熱可塑性樹脂を採用することにより支持樹脂シート4との熱融着が良好に行なえる。熱融着適性の低い樹脂、例えば一部の熱硬化性樹脂やフッ素系樹脂、シリコン系樹脂等は熱融着適性の必要な面について、熱融着適性

の優れた樹脂との積層構造を採ることにより、実用上何ら問題なくカバーフィルム 1 として使用することが可能である。また前記したカバーフィルム 1 の素材たる樹脂に対して紫外線吸収剤や酸化防止剤の併用を行なっても効果的である。

#### 【0050】

表面にカバーフィルム 1 が配置された支持樹脂シート 4 の裏面ポリエステルフィルム側 6 より、柄付きエンボスロール 9 で加熱圧着成形を行なう（図 7）。この加熱圧着の手段として、ロール表面温度が 150～240℃好ましくは 170～220℃の加熱ロールを通過させるのが好適である。150℃未満の温度で加熱成形が可能で、表面フィルムとの接着性が発現する支持樹脂シートは長期間のシートの自立形態を保持できず好ましくない。また、240℃を越えて加熱成形が可能な支持樹脂シートは、加熱成形加工を実施する時に保護フィルムとして使用するポリエステルフィルムが溶融するなどの加熱成形時の作業性の低下を引き起こして好ましくない。

#### 【0051】

加熱成形加工の後に裏面ポリエステルフィルム 6 を剥離し、再帰性高輝度反射シート原反を作製する。これにより、支持樹脂シート 4 の裏面側には、例えば幅 200～800  $\mu\text{m}$ 、深さ 100～150  $\mu\text{m}$  のエンボス溝 10 が形成される。

#### 【0052】

本発明の粘着剤付き再帰性高輝度反射シートを構成する再帰性反射シート原反は前記した再帰性高輝度反射シート原反の他に各種公知の再帰性高輝度反射シート原反を採用することが可能である。

#### 【0053】

さらには、図 10 に示されるようなカプセルキューブコーナー型再帰性反射シート、すなわち表面保護フィルム 1 と、前記保護フィルムの裏面に配置されたキューブコーナー型再帰性反射要素 14 と、空気層を構成する為に前記キューブコーナー型再帰性反射要素と加熱成型により結合された空気封入層との接合部を備えたキューブコーナー型再帰性反射シートも採用できる。

#### 【0054】

次に硬質剥離紙に粘着シートを形成する。この時使用される剥離紙としては公

知、慣用の剥離紙が使用可能である。例えば厚さ $30\sim100\mu\text{m}$ のグラシン紙、クレコート紙、クラフト紙、上質紙等の原紙に、目止め層を設けた基材、あるいはクラフト紙または上質紙等にポリエチレン、ポリプロピレン等の合成樹脂をラミネートした厚さ $50\sim200\mu\text{m}$ のポリラミ紙、または厚さ $15\sim250\mu\text{m}$ のポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等のフィルム等にエマルション型、溶剤型あるいは無溶剤型のシリコン樹脂やフッ素樹脂等を塗布後、熱硬化や電子線あるいは紫外線硬化等によって剥離剤層を形成したものが適宜使用される。なお剥離剤は、公知慣用の方法、例えばコンマドクター、バーコーター、グラビアコーター、リバースロールコーター等が適宜使用される。

#### 【0055】

図8に示すように、前記した剥離紙に粘着シートを構成する方法については、常法に従って、剥離紙12の剥離剤表面上に粘着剤を塗布し、必要により乾燥して粘着剤層11を設け、この粘着剤層11と再帰性反射シート原反の裏面とを貼合わせる。あるいは再帰性反射シート原反裏面に粘着剤を塗布、必要により乾燥して粘着剤層を設け、この粘着剤層と剥離紙の剥離剤層表面とを貼合わせて仕上げられる。

#### 【0056】

この時、貼り合わせロールの剥離紙側のロール温度を $50^{\circ}\text{C}\sim90^{\circ}\text{C}$ に、好ましくは $55^{\circ}\text{C}\sim85^{\circ}\text{C}$ に、さらに好ましくは $60^{\circ}\text{C}\sim80^{\circ}\text{C}$ に設定すれば前記した接合部の加熱加圧により形成されたエンボス溝10を粘着剤によって埋設するのに効果的である。 $90^{\circ}\text{C}$ を超えれば再帰性高輝度反射シートの表面透明カバーフィルムが収縮等のダメージを受けて好ましくない。又 $50^{\circ}\text{C}$ 未満では加熱効果は極端に減少して好ましくない。又この時の貼り合わせ圧力は $100\text{N}/\text{cm}\sim800\text{N}/\text{cm}$ 、好ましくは $150\text{N}/\text{cm}\sim750\text{N}/\text{cm}$ 、さらに好ましくは $200\text{N}/\text{cm}\sim700\text{N}/\text{cm}$ 、であり、 $100\text{N}/\text{cm}$ 未満では十分に粘着剤の埋設を行なえず、又 $800\text{N}/\text{cm}$ を超えると反射シートにプレス圧等のダメージを与えて好ましくない。

#### 【0057】

なお、粘着剤を塗布する装置としては、例えばリバースロールコーター、ナイ

フコーター、バーコーター、スロットダイコーター、エアークナイフコーター、リバースグラビアコーター、バリオグラビアコーター等が適宜使用される。粘着剤の塗工量は、乾燥膜厚で $20 \sim 110 \mu\text{m}$ の範囲で調節される。因みに、 $20 \mu\text{m}$ 未満では、得られる粘着シートの粘着性能が不十分となり、他方 $110 \mu\text{m}$ を越えると、粘着剤がはみ出したり、剥離時に凝集破壊の原因となる傾向がある。より好ましくは $30 \sim 100 \mu\text{m}$ である。又 $110 \mu\text{m}$ を越えても貼りつけ後の反射シートのシワ、フクレのさらなる改善効果に向上は見られない。又、一般的には再帰性高輝度反射シートはシートの腰が剛直な為に、紙などの可とう性に劣る材料を使用した時、再帰性反射シートは長尺に巻かれた製品仕様となるので、その巻きを戻した時にシートに巻き癖が付き、印刷作業時等に前記粘着剤付き再帰性高輝度反射シートと前記剥離材との間にトンネルのように部分的に膨れて剥がれる現象（トンネル現象）を発生させて好ましくない。従って一般的には可とう性に優れた剥離処理を施したフィルムが好適である。この場合の可とう性を有する剥離材の原反フィルムとしては、ヤング率 $50 \text{ MPa} \sim 2000 \text{ MPa}$ 以下、好ましくは $100 \text{ MPa} \sim 1500 \text{ MPa}$ 以下、中でも $150 \text{ MPa} \sim 1000 \text{ MPa}$ のフィルムがとりわけ好適であり、この条件を満たすフィルムとしては未延伸のポリプロピレン（PP）や低密度ポリエチレン（LDPE）等が挙げられる。しかしこれらのフィルムにダイレクトに粘着剤を塗工して、加熱乾燥させれば、前記フィルムの耐熱性や加熱時の強度低下等に問題が発生し、さらには加熱成型時に形成した溝に粘着剤を効率良く埋める為に、 $50^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ の熱ロールを適用して再帰性反射シートと貼り合わせる場合、前記したPPやPE等の離型フィルムでは耐熱性に問題が発生して好ましくない。そこで一旦紙等を基材とする耐熱性に優れた剥離材に粘着剤を塗布、乾燥して、押し込み工程を実施し、その後前記した可とう性に富んだ離型材に貼り替えるのが好適である。又、電子線や紫外線等で硬化するタイプの粘着剤の如く、加熱を必要としない粘着剤に関しては再帰性反射シート原反裏面に直接塗付すれば、前記の溝を完全に埋設することができ、この場合には前記電子線や紫外線によって粘着剤を硬化した後に、前記粘着剤層に可とう性に富んだ材質の離型材の離型面を粘着剤に向き合わせて、貼り合わせれば良い。

## 【0058】

## 【実施例】

以下実施例を用いてさらに具体的に説明する。下記において「部」は「重量部」を示す。また「%」は「重量%」を示す。

## 【0059】

まず、再帰性高輝度反射シートを作製するのに必要な官能基を有する樹脂の調整例を挙げる。

## 【0060】

## 〔官能基を有する樹脂の調整例〕

1. 攪拌機、温度計、コンデンサーおよび窒素ガス導入口を備えた反応器に、トルエンの700部およびn-ブタノールの300部を仕込んで、窒素雰囲気下に、80℃まで昇温し、メチルメタクリレートの500部、エチルメタクリレートの400部、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの100部、アゾビスイソブチロニトリルの8部およびtert-ブチルパーオキシオクトエート(TBPO)の5部からなる混合物を、4時間に亘って滴下し、滴下終了後も、同温度に10時間のあいだ保持して、不揮発分が50%で、かつ、重量平均分子量が32,000で、かつ水酸基価が43 (mg KOH/g 固形分) で、水酸基価から計算した官能基当量が1,300 (固形分) である水酸基含有アクリル樹脂の溶液 (A-1) を得た。

2. 上記1と同様の装置に水:1,000部、スチレン:200部、n-ブチルアクリレート:200部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート:100部、およびポリビニルアルコール (平均重合度100) 1%水溶液:20部、アゾビスイソブチロニトリル:2部を仕込み、攪拌することにより系を懸濁状態に保ち、次いで系の温度を80℃に昇温し、同温度で4時間反応させた。

## 【0061】

次いで、反応後の懸濁液を水洗、水切りし乾燥後ビーズ状の樹脂を得た。さらに、この樹脂400部をトルエンの1,600部に溶解し、不揮発分が20%で、重量平均分子量が250,000で、かつ水酸基価が86 (mg KOH/g 固形分) で、水酸基価から計算した官能基当量が652 (固形分) である水酸基含

有アクリル樹脂の溶液 (A-2) を得た。

3. 内容積が 5, 000 ml なるステンレス製のオートクレーブに 1, 000 部のキシレンと、10 部のビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジニル) セバケートと、tert-ブチルパーオキシピバレートと、200 部のシクロヘキシルビニルエーテル、230 部のエチルビニルエーテル、70 部の 4-ヒドロキシブチルビニルエーテルとを仕込み、窒素ガスを吹き込んで、オートクレーブ内の空気を置換した。

#### 【0062】

さらに、液化採取したヘキサフルオロプロピレンの 500 部を仕込んで密封してから、このオートクレーブを 60℃ 保温し、15 時間のあいだ反応を行って、不揮発分が 50% で、かつ、重量平均分子量が 42, 500 で、かつ水酸基価が 67 (mg KOH/g 固形分) で、水酸基価から計算した官能基当量が 840 (固形分) のフッ素樹脂溶液 (A-3) を得た。

4. 攪拌機、温度計、精留塔および窒素ガス導入口を備えた反応器に、エチレングリコールの 130 部、ネオペンチルグリコールの 114 部、1, 6-ヘキサングリオールの 100 部、トリメチロールプロパンの 48 部、イソフタル酸の 720 部、およびジブチル錫オキサイドの 0.5 部を仕込み、温度を 220℃ まで昇温し、同温度で 3 時間保持し、さらに、240℃ まで昇温し、同温度で 6 時間脱水縮合反応せしめた。次いで、系の温度を 130℃ まで下げて、キシレンの 1, 000 部を投入し、不揮発分が 50% で、かつ重量平均分子量が 47, 000 で、かつ水酸基価が 10 (mg KOH/g 固形分) で、水酸基価から計算した官能基当量が 5, 650 (固形分) のポリエステル樹脂溶液 (A-4) を得た。

#### 【0063】

##### [各種測定方法]

##### (1) 山本式凝集力試験

図 12 に示す山本式凝集力測定装置を用いた。この装置は、横 520 mm、高さ 345 mm、奥行き 140 mm の大きさで、再帰性反射シート 26 の粘着層の面を下向きにして、この粘着面を被着体 21 に貼り付け、再帰性反射シート 26 に糸を介して、荷重プーリ 24 とサイドプーリ 25 に掛け、両端に荷重 22、23 を付

ける。被着体 21 と再帰性反射シート 26 の上に電気マイクロメータ 31 のコア 30 を付けた治具 32 をのせる。28 はマイクロメータ、29 はコイル、34 は表示器、35 はコアホールディングブロックである。図 13 は図 12 の測定装置の再帰性反射シート 26 と糸の接続方法を参考にするための概略斜視図である。36 は押圧ローラー、37 は糸である。

#### 【0064】

山本式凝集力測定装置を用い、10 mm 幅に切断した試験片を 5 mm 幅の J I S G 4 3 0 5 に規定する S U S 3 0 4 鋼板で鏡面仕上げの平板に 10 mm × 5 mm の試験片が接するように貼り付けた。この時の貼り付け条件は J I S Z 0 2 3 7 の 10. 2. 4 に規定する自動式のものを使用し、2 kg の質量のローラー 36 で圧着速度 5 mm/秒で 3 往復させた。圧着後すぐに試験片 26 の両端に糸を介して荷重 17 g をかけ、その後、荷重 22 に測定用の荷重 200 g をかけて 5 分後のズレ（初期変位）を測定した。測定用の荷重をかけ 5 分経過後に前記荷重を除去し、その時点から 10 分後に残留しているズレ（残留変位）を測定し、（残留変位 ÷ 初期変位）× 100 = 残留率（%）として残留率を求めた。なお、測定条件は 23 ± 2℃、相対湿度 65 ± 5 %RH である。

#### （2）剪断保持力試験

J I S Z 0 2 3 7 の保持力試験に準拠するが、試験片を試験板に圧着してから測定までの間は 40℃ の雰囲気中で 1 時間放置する。1 kg 荷重をかけ、落下時間もしくは 24 時間後のズレ長さを測定した。なお、粘着剤のエージング条件は J I S 標準条件で 7 日間実施した。

#### 【0065】

##### （実施例 1）

ポリエステルフィルム上にラミネートされた厚さ 25 μm のポリエチレン製ガラス球仮固着層 7 の表面に粒径が 45 ~ 80 μm、屈折率が 1.92 ~ 1.93 のガラス球をその粒径の約 25 ~ 35 % を複数平面状に埋め込んだ。すなわち、ポリエチレンラミネートフィルム（ガラス球仮固着層 7 及びポリエステルフィルム 8）を加熱し軟化させ、上記のガラス球を埋め込んだ。次に上記ガラス球仮固着層の表面から露出するガラス球の半球面に、アルミニウムを蒸着して反射膜を



形成した。

### 【0066】

次に別途準備された厚さ  $50\ \mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレート（ポリエステル）フィルム上に、メチルメタアクリレート（MMA）、エチルアクリレート（EA）、ブチルアクリレート（BA）、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート（2-HEMA）からなるアクリル共重合物のトルエン、酢酸ブチル溶液（固形分：50%）83重量部とメチルエーテル化メチロールメラミン（固形物60%）17重量部の配合溶液をコーティングし、熱風乾燥機で乾燥して、厚さ約  $20\ \mu\text{m}$  のプライマー層を形成した。引き続いてこのプライマー層上に既述の水酸基含有アクリル樹脂溶液（A-1）を主体樹脂として支持樹脂層を形成した。配合組成を次に示す。なお調整方法は、前記「官能基を有する樹脂の調整例」で説明したのでここでは省略する。

- (1) 水酸基含有アクリル樹脂溶液（A-1）（固形分：50%） 100部
- (2) メチルエーテル化メチロールメラミン（固形分：60%） 11部
- (3) ルチル型二酸化チタン 25部
- (4) 顔料分散用アクリル系樹脂（固形分：50%） 13部
- (5) シランカップリング剤 1部

前記した配合溶液を前記のプライマー層上にコートし熱風乾燥機で乾燥して、厚さ約  $60\ \mu\text{m}$  の支持樹脂層を形成した。次に既述の方法で形成したガラス球仮固着層の金属蒸着面側に上記で作製した支持樹脂シートを沿わした。そして支持樹脂シートをガラス球仮固着層の表面へ押圧した。この押圧は、ガラス球のアルミニウム反射膜を蒸着した半球面が支持樹脂シート内に埋設されるよう行なった。この押圧の手段として、ロール表面温度  $170^\circ\text{C}$  の加熱ロールを通過させた。次に支持樹脂シート表面から、ポリエステルフィルムと共にガラス球仮固着層を剥がした。続いてガラス球と支持樹脂シートとの接着性を向上させるために、 $140^\circ\text{C}$  で熱処理を実施した。そしてガラス球の半球が埋設された支持樹脂シートのガラス球側を一軸延伸（延伸倍率1.3倍の実質的には未延伸）の透明アクリルフィルム（鐘淵化学工業（株）製）で覆った。次に支持樹脂シートの裏面のポリエステル側より、ロール表面温度  $210^\circ\text{C}$  の柄付きエンボスロールで加熱成形

を実施した。そしてこの加熱成形加工後に支持樹脂シート裏面のポリエステルフィルムを剥離して再帰性高輝度反射シート原反を完成し、下記の方法にて粘着剤層を形成した。

#### 【0067】

粘着剤用樹脂として固形分47重量%のアクリル系樹脂「アロセット8964」〔(株)日本触媒製〕100重量部と硬化剤コロネートL-55E〔日本ポリウレタン工業(株)製〕0.2重量部を攪拌混合し硬質剥離紙EKR-780(リンテック(株)製)上に塗布し、乾燥して厚さ約80 $\mu$ mの粘着剤層を形成した。次いで、再帰性高輝度反射シート原反の支持樹脂シート面と粘着剤層面を貼り付け圧力450N/cm、ロール表面温度70℃で貼り合わせ、接合部の加熱加圧により形成された溝を粘着剤によって埋設した。その後、上記剥離紙を剥離し、可とう性のポリプロピレン(PP)離型フィルム「フィルムバイナPP-S-80」〔藤森工業(株)製、厚み80 $\mu$ m、ヤング率800MPa〕と貼り替え、再帰性高輝度反射シートを作製した。

#### 【0068】

##### (実施例2)

支持樹脂シートの配合組成を下記に変更し、ガラス球を支持樹脂シートに埋設させた後の熱処理を省略した以外は実施例1と同様に実施して再帰性反射シートの原反を作製した。

- (1) 水酸基含有アクリル樹脂溶液(A-2)(固形分:20%)100部
- (2) メチルエーテル化メチロールメラミン(固形分:60%)6.0部
- (3) ルチル型二酸化チタン10部
- (4) 顔料分散用アクリル系樹脂(固形分:50%)5部
- (5) ポリエステル可塑剤2部

粘着剤用樹脂として固形分58重量%のアクリル系樹脂「SKダイン1576」〔綜研化学(株)製〕100重量部と硬化剤E-05C〔綜研化学(株)製〕5.1重量部とした以外は実施例1と同様にして粘着剤層を形成し、再帰性高輝度反射シートを作製した。

#### 【0069】

## (実施例3)

プライマー層を省略して、支持樹脂シートの配合組成を下記に変更し、支持樹脂シートの膜厚を $60\mu\text{m}$ から $80\mu\text{m}$ に変更した。そしてガラス球を支持樹脂シートに埋設させた後の $140^{\circ}\text{C}$ での熱処理の後に、新たに $30^{\circ}\text{C}$ で1カ月のエージング工程を追加させた以外は実施例1と同様にして再帰性高輝度反射シート原反を作製した。

- (1) ポリエステル樹脂 (固形分: 50%) 100部
- (2) HMDI系イソシアヌレート (固形分: 75%, NCO: 15%) 2.5部
- (3) ルチル型二酸化チタン 25部
- (4) 顔料分散用アクリル系樹脂 (固形分: 50%) 12部

粘着剤用樹脂として硬化剤コロネートL-55Eを0.25部に変更する以外は実施例1と同様にして粘着剤層を形成し、再帰性高輝度反射シートを作製した。

## 【0070】

## (実施例4)

支持樹脂シート4として未硬化の樹脂シートを用いた場合を説明する。

## 【0071】

前記「官能基を有する樹脂の調整例」の(A-1)中、「メチルメタクリレート」を500部、エチルメタクリレート400部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート100部」を「メチルメタクリレート700部及びエチルアクリレート300部」に変更し、かつアゾビスイソブチロニトリルの「8部」を5部に変更し、同時にt-ブチルパーオキシオクトエート(TBPO)の「5部」を2部に変更した以外は(A-1)と同様にして、不揮発分が50%で、かつ重量平均分子量が81,000である官能基を含有しないアクリル樹脂溶液(A'-1)を得た。

## 【0072】

プライマー層を省略して、支持樹脂シートの配合組成を下記に変更し、支持樹脂シートの膜厚を $60\mu\text{m}$ から $80\mu\text{m}$ に変更した以外は実施例1と同様に再帰性高輝度反射シート原反を作製した。

- (1) アクリル樹脂溶液 (A'-1) (固形分: 50%) 100部
- (2) ルチル型二酸化チタン 25部
- (3) 顔料分散用アクリル系樹脂 (固形分: 50%) 13部
- (4) ポリエステル可塑剤 5部

粘着剤用樹脂として硬化剤 E-05C を 5.5 部に変更する以外は実施例 2 と同様に粘着剤層を形成し、再帰性高輝度反射シートを作製した。

#### 【0073】

##### (比較例 1)

実施例 1 と同様に再帰性高輝度反射シート原反を完成し、下記の方法にて粘着剤層を作成した。粘着剤用樹脂として固形分 39 重量%のアクリル系樹脂「アロセット HI-81D」〔(株)日本触媒製〕100 重量部と硬化剤コロネート L-55E〔日本ポリウレタン工業(株)製〕1.2 重量部を攪拌混合し硬質剥離紙上に塗布し、乾燥して厚さ約 80  $\mu\text{m}$  の粘着剤層を形成した。次いで、高輝度反射シート原反の支持樹脂シート面と粘着剤層面を貼り付け圧力 450 N/cm、ロール表面温度 70  $^{\circ}\text{C}$  で貼り合わせ、接合部の加熱加圧により形成された溝を粘着剤によって埋設した。その後、上記剥離紙を剥離し可とう性のポリプロピレン (PP) 離型フィルム「フィルムバイナ PP-S-80」〔藤森工業(株)製〕と貼り替え再帰性高輝度反射シートを作製した。

#### 【0074】

##### (比較例 2)

実施例 1 と同様に再帰性高輝度反射シート原反を完成し、下記の方法にて粘着剤層を形成した。粘着剤樹脂として固形分 40 重量%のアクリル系樹脂「アロセット HI-91D-3」〔(株)日本触媒製〕100 重量部と硬化剤コロネート L-55E〔日本ポリウレタン工業(株)製〕0.3 重量部を攪拌混合し硬質剥離紙上に塗布し、乾燥して厚さ約 40  $\mu\text{m}$  の粘着剤層を形成した以外は比較例 1 と同様に再帰性高輝度反射シートを作製した。

#### 【0075】

##### (比較例 3)

実施例 1 と同様に再帰性高輝度反射シート原反を完成し、下記の方法にて

粘着剤層を形成した。粘着剤用樹脂として固形分 43 重量%のアクリル系樹脂「サイビノール AT-208」〔サイデン化学（株）製〕100 重量部と硬化剤 A-9〔サイデン化学（株）製〕1 重量部とした以外はすべて比較例 2 と同様にして再帰性高輝度反射シートを作製した。

## 【0076】

以上の結果を表 1-2 に示す。

## 【0077】

【表 1】

	粘着剤膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	保 持 力	残留率 (%)	粘着剤の 埋設状態
実施例 1	80	2.0 mm / 70 時間	26.7	○
実施例 2	80	2.2 mm / 55 時間	29.4	○
実施例 3	80	1.9 mm / 115 時間	34.6	○
実施例 4	80	2.3 mm / 98 時間	36.2	○
比較例 1	80	0.1 mm / >168 時間	9.2	△
比較例 2	40	— / 2 時間	65.8	△
比較例 3	40	0.4 mm / >168 時間	27.5	×

## 【0078】

【表 2】

	外 観					
	方法—1		方法—2		方法—3	
	直後	60℃雰囲気 中 24 時間後	直後	60℃雰囲気 中 24 時間後	直後	60℃雰囲気 中 24 時間後
実施例 1	○	○	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○	○	○
比較例 1	○	×	○	×	○	×
比較例 2	○	×	○	×	○	×
比較例 3	○	×	○	×	○	×

## 【0079】

(備考)

(1) 保持力: 24 時間後のずれ長さ / 落下時間

(2) 粘着剤の埋設状態: 製品裏面の可とう性のポリプロピレン (PP) 離型フ

ィルムを剥離し、接合部の加熱加圧により形成された溝への粘着剤の埋設状態を目視にて確認した。

#### 評価基準

○：粘着剤の埋設率が70～100%である。

△：粘着剤の埋設率が50～70%未満である。

×：粘着剤の埋設率が50%未満である。

#### (3) 外観評価基準

○：製品シート表面にシワ・フクレ・バブル、剥がれ等の異常が認められない。

×：製品シート表面にシワ・フクレ・バブル、剥がれ等の異常が認められる。

#### (外観試験方法)

##### 〈方法—1〉

ニップロールの硬度60（硬度計 JIS K 6301 A型にて測定）、ゴムの厚さ10 mm、直径110 mm、ゴム面長1270 mmのKIWALITE Hand Squeeze Roll Applicator HSA2-130を用い650 mm×1000 mmのアルミニウム板（厚さ1 mm）にシートを貼り合わせ試験体を作製し、貼り合わせ直後の試験体及び60℃雰囲気中24時間放置後の試験体のシート表面の外観を観察した。

#### 【0080】

尚、上記のHand Squeeze Roll Applicator HSA2-130を用いた時の貼り付け圧力は、KIWALITE Pressure Scaling Filmにて測定した結果、0.4 Mpaであった。

##### 〈方法—2〉

ニップロールの硬度25（硬度計 JIS K 6301 A型にて測定）、ゴムの厚さ10 mm、直径110 mm、ゴム面長1270 mmのKIWALITE Hand Squeeze Roll Applicator HSA2-130を用い650 mm×1000 mmのアルミニウム板（厚さ1 mm）にシートを貼り合わせ試験体を作製し、貼り合わせ直後の試験体及び60℃雰囲気中24時間放置後の試験体のシート表面の外観を観察した。

#### 【0081】

尚、上記のHand Squeeze Roll Applicator HSA2-130を用いた時の貼り付け圧

力は、KIWALITE Pressure Scaling Filmにて測定した結果、0.1 Mpa 以下であった

#### 〈方法—3〉

図11に示すように600mm×800mmのアルミニウム板(厚さ1mm)上に68mm×148mmのアルミニウム板(厚さ1mm)を3枚及び330mm×330mmのアルミニウム板(厚さ1mm)を1枚配置し、シート貼り合わせ時にシートに強制的に歪みが入るようにした基板を準備した。次いで、ニップロールの硬度60(硬度計 JIS K 6301 A型にて測定)、ゴムの厚さ10mm、直径110mm、ゴム面長1270mmのKIWALITE Hand Squeeze Roll Applicator HSA2-130を用い、340mm×660mmのシートを上記基板のA部より100mmの位置より貼り合わせた。その後、330mm×330mmのアルミニウム板(厚さ1mm)に沿ってシートを切断し試験体を作製し、貼り合わせ直後の試験体及び60℃雰囲気中24時間放置後の試験体シート表面の外観を観察した。

#### 【0082】

尚、上記のHand Squeeze Roll Applicator HSA2-130を用いた時の貼り付け圧力は、KIWALITE Pressure Scaling Filmにて測定した結果、0.4 Mpaであった。

#### 【0083】

以上の実施例及び比較例から、エンボス溝が粘着剤によって埋設されており、粘着剤の応力緩和性を示す残留率と凝集力を示す落下時間が本発明の範囲であると、製品シート表面にシワ・フクレ・バブル、剥がれ等の異常が認められず、従来製品の問題を改良できることが確認できた。

#### 【0084】

##### 【発明の効果】

以上説明したとおり、本発明は、基材貼り付け後に経時的に発生するシートの外観異常を防止することが可能な再帰性反射シートを提供できる。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例におけるガラスビーズに反射膜を形成する工程を示

す断面図。

【図 2】 同、支持樹脂シートを形成する工程を示す断面図。

【図 3】 同、ガラスビーズを転写する工程を示す断面図。

【図 4】 同、ガラスビーズを支持樹脂シートに埋め込んだ工程を示す断面図。

【図 5】 同、ガラスビーズの非反射面を露出させる工程を示す断面図。

【図 6】 同、支持樹脂シートの裏面側からエンボス成形する工程を示す断面図

。

【図 7】 同、エンボス成形を示す断面図。

【図 8】 同、エンボス成形面側に粘着剤を塗布して硬質離型シートで覆った工程を示す断面図。

【図 9】 同、硬質離型シートを可とう性離型シートに貼り替えた工程を示す断面図。

【図 10】 同、カプセルキューブコーナー型再帰性反射シートを示す断面図。

【図 11】 本発明の一実施例における外観測定方法を説明する図。

【図 12】 本発明の実施例で使用する山本式凝集力測定装置を用いた測定方法を示す説明図。

【図 13】 同測定装置の概略斜視参考図。

【符号の説明】

- 1 透明カバーフィルム
- 2 透明球
- 3 反射鏡
- 4 支持樹脂シート
- 5 プライマー層
- 6, 8 ポリエステルフィルム
- 7 ガラス球仮固着層
- 9 エンボスロール
- 10 エンボス溝
- 11 粘着剤層
- 12 硬質離型シート

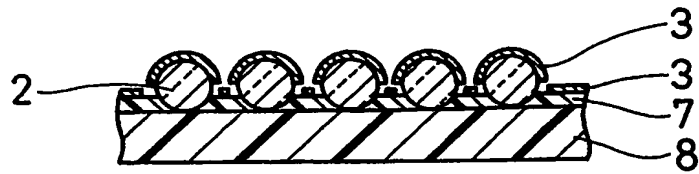


- 1 3 可とう性合成樹脂フィルム離型シート
- 1 4 キューブコーナー型再帰性反射要素

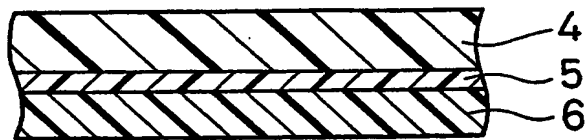
【書類名】

図面

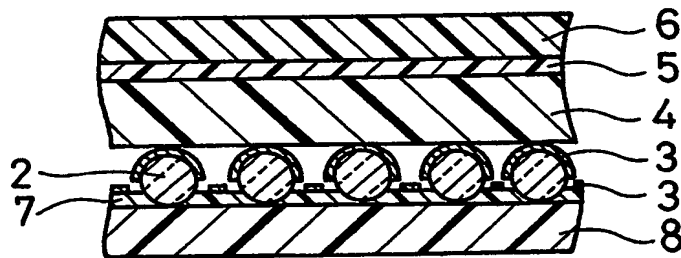
【図 1】



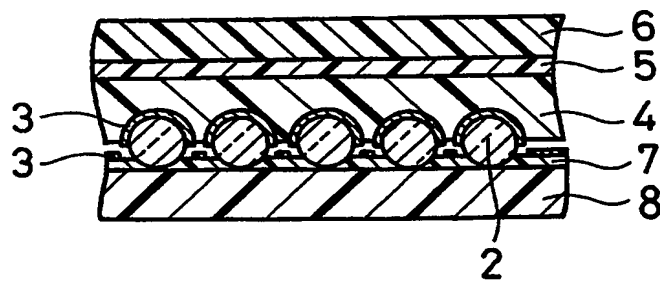
【図 2】



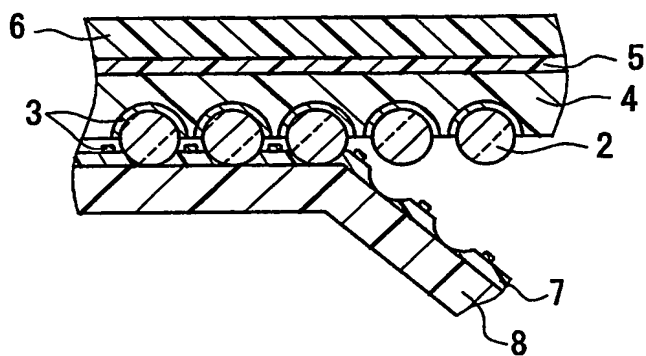
【図 3】



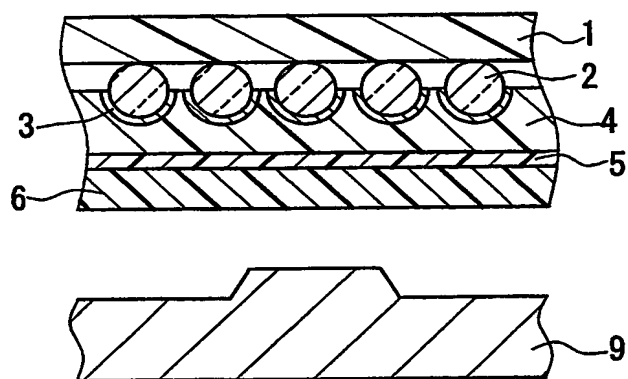
【図 4】



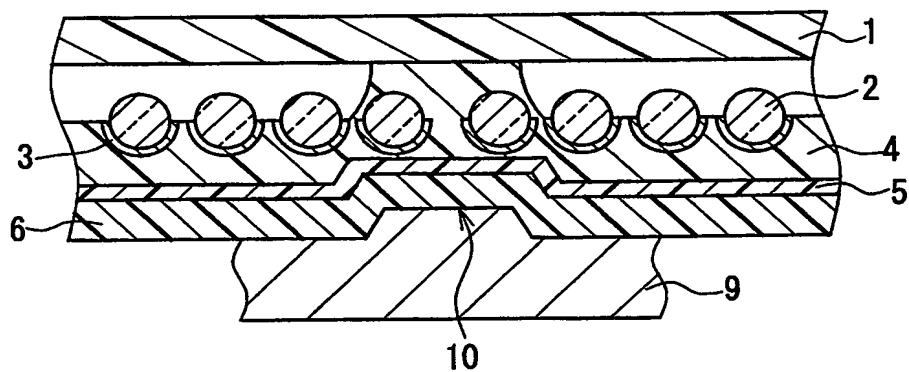
【図 5】



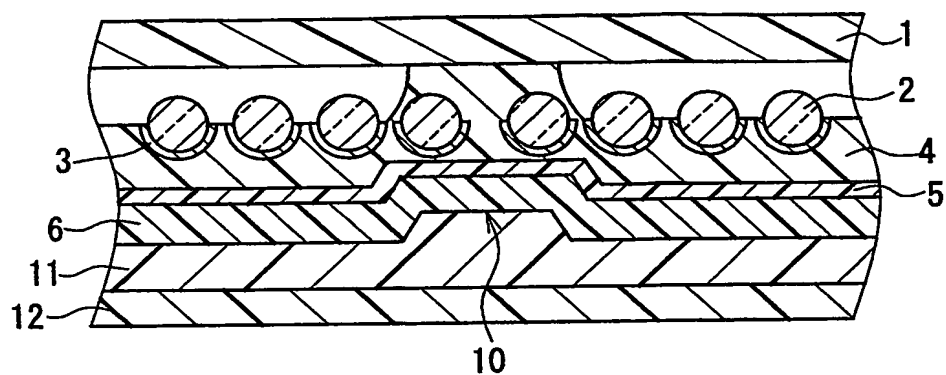
【図 6】



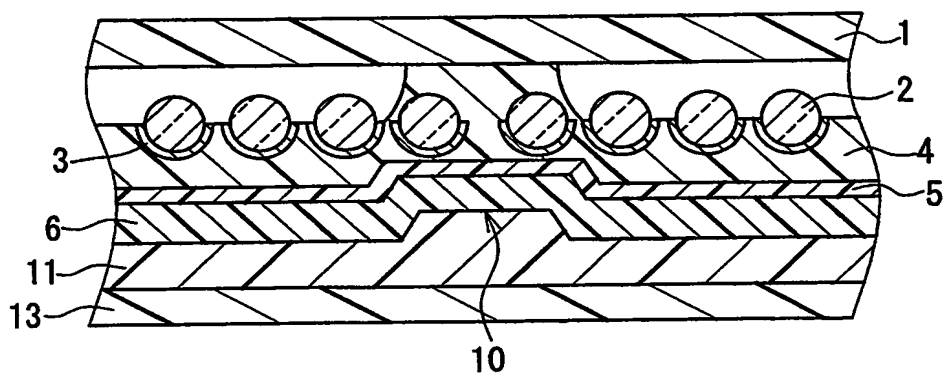
【図 7】



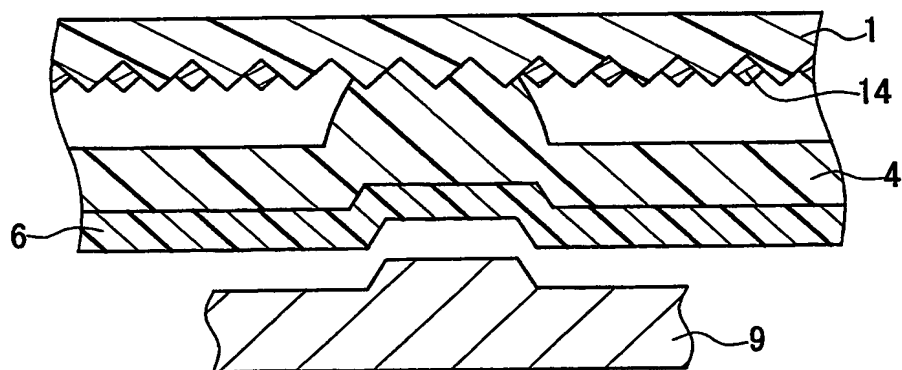
【図 8】



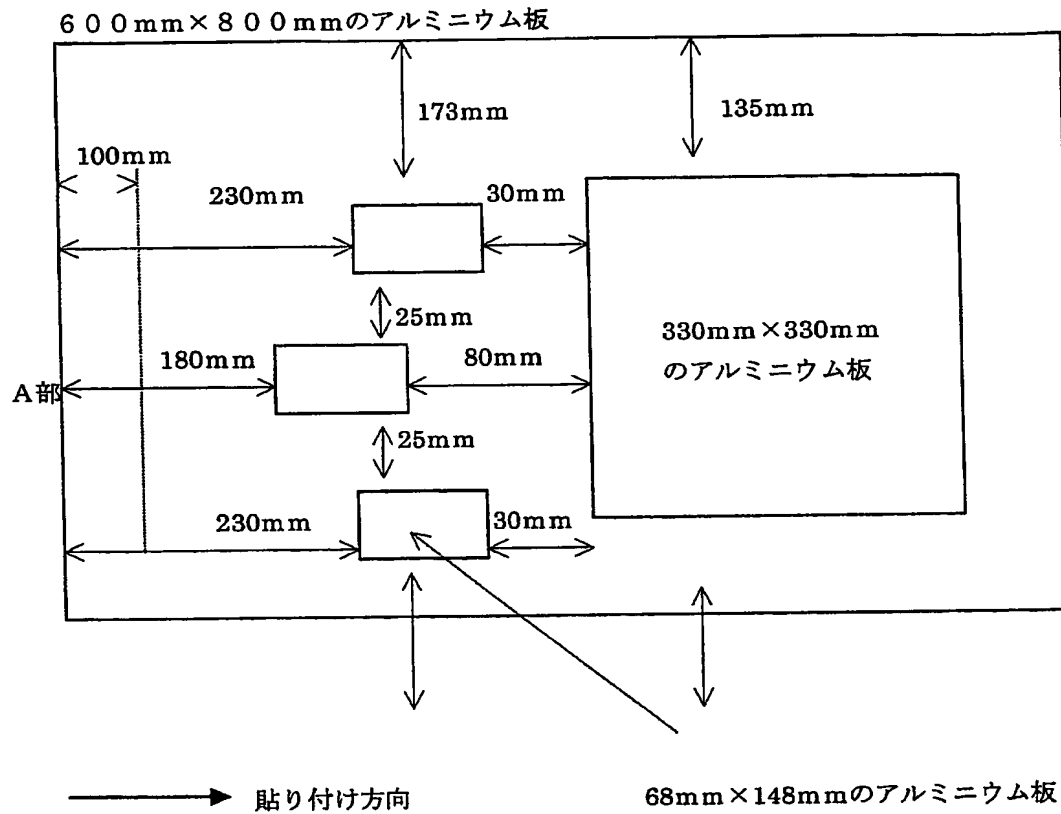
【図 9】



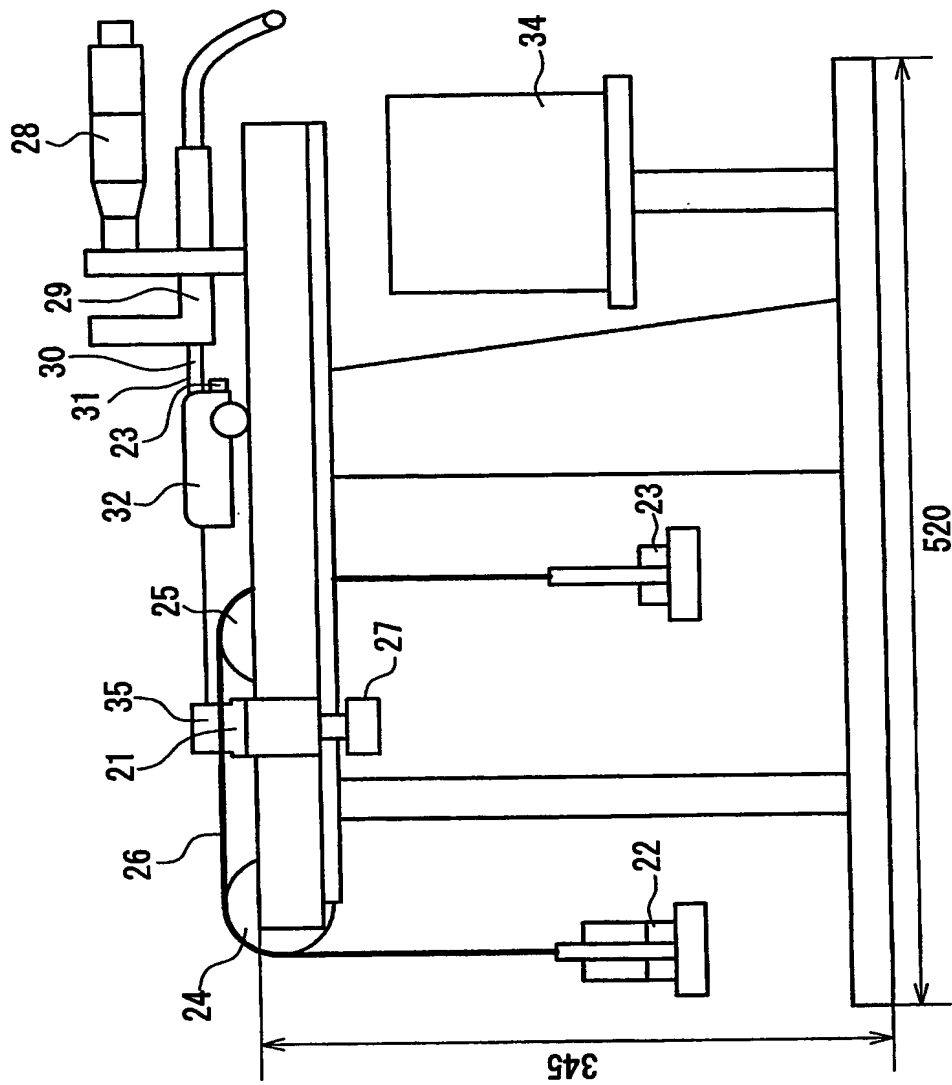
【図 10】



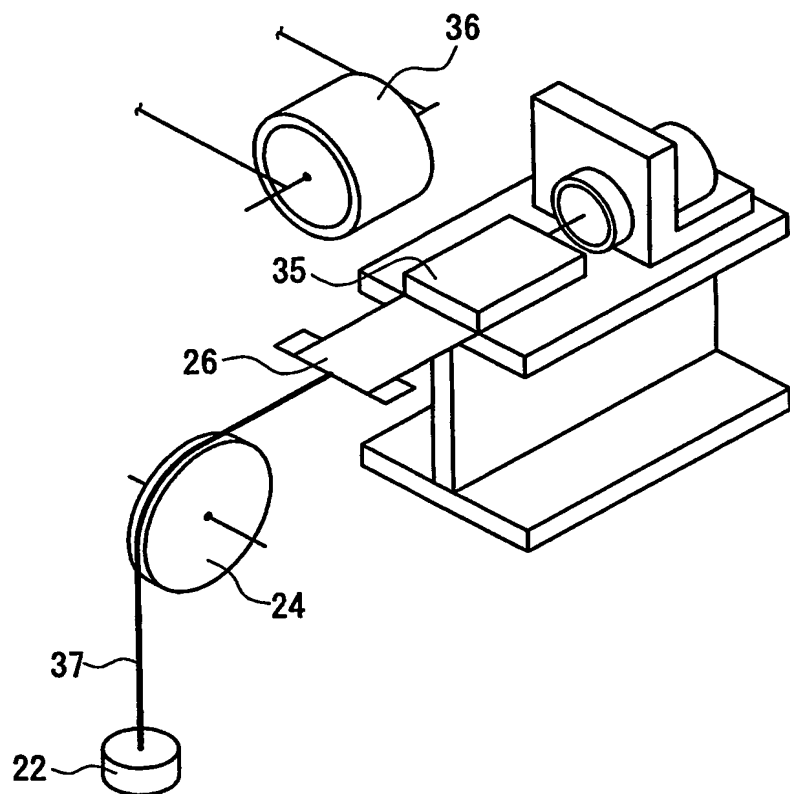
【図 11】



【図 12】



【図 13】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 基材貼り付け後に経時的に発生するシートの外観異常を防止することが可能な再帰反射シートを提供する。

【解決手段】 下半球に反射鏡(3)が設けられた複数の透明球(2)と、これを保持する支持樹脂シート(4)と、その表面側に配置される透明カバーフィルム(1)を備え、支持樹脂シート(1)とカバーフィルム(1)は裏面側からのエンボス加熱加圧成形により接合されて再帰性反射シートが形成され、裏面側には粘着剤層(11)と、これを覆う可とう性合成樹脂フィルム離型シート(13)とを含む。エンボス加熱加圧成形による溝(10)は粘着剤によって埋設されており、粘着剤の応力緩和性を示す残留率が10%以上50%以下、凝集力を示す落下時間が10時間以上150時間以下の範囲である。

【選択図】 図9



特願 2 0 0 2 - 3 4 4 5 9 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 5 8 8 1 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

和歌山県和歌山市南田辺丁 3 3 番地

氏 名

紀和化学工業株式会社